

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-187842

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月17日

G 03 C 1/34

Z-8205-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭60-240290

⑰ 出 願 昭60(1985)10月25日

⑱ 発 明 者	坂 本	英 一	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	金 子	豊	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	神 尾	孝	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	二 宮	英 隆	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号			

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)



〔式中、Qは硫黄原子および窒素原子と共にチアゾール環またはベンゾチアゾール環を形成するために必要な非金属原子群を表す。Xは電子吸引基を表し、Yは水素原子、脂肪族基、芳香族基、-CORまたは-SO₂Rを表し、Rは脂肪族基または芳香族基を表す。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するも

のであり、特に感光材料の経時保存中に於けるカブリの発生が防止された高感度のハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

〔従来の技術〕

ハロゲン化銀写真感光材料(以下、感光材料と言う)は、露光されなくても現像し得る核の存在に基因してカブリを生じる傾向があり、特に経時保存中にカブリの発生によって感度の減少、或は階調の劣化などを招く場合が極めて多い。

このような好ましくない現象をできるだけ少なくすることが望ましいことから、従来からカブリ防止剤、或は安定剤等をハロゲン化銀乳剤に添加することが知られている。例えば米国特許2,403,927号、同3,804,633号、特公昭39-2825号などに記載の1-フェニル-5-ノルカプトテトラゾール類、或は4-ヒドロキシ-6-ノルル-1,3,3a,7-テトラザインデンなどがカブリ抑制剤として用いられてきた。

近年、感光材料、特に撮影用感光材料の進歩は目覚ましく、例えばASA1600のカラーネガフィ

ルムに代表される高感度化、ディスクフィルムに代表される小フォーマット化が挙げられるが、これに伴って高画質、高解像力を保持しての高感度化技術が益々要求されている。この要求はカラー感光材料だけでなく、X線用感光材料をはじめとした撮影用白黒感光材料においても同じである。

感光材料の高感度化を図る上での最大の障害はハロゲン化銀乳剤のカブリの発生であり、前述した如く経時保存下でのカブリ抑制技術が高感度感光材料製造の鍵を握っていると言える。

カブリ抑制技術としては、前記の1-フェニル-5-ノルカプトテトラゾールに代表されるノルカプトアゾール類や4-ヒドロキシ-6-ノチル-1,3,3a,7-テトラザインデンに代表されるヒドロキシボリアザインデン類の他に、米国特許2,131,038号に記載の2-ノルカプトベンゾチアゾール類あるいは特開昭58-194029号に開示されるベンゾチアゾリン誘導体による高感度感光材料のカブリ抑制方法が知られているが、いずれも抑

制力が不十分であり満足できない現状である。

【発明の目的】

本発明は上記の実情に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、感光材料の経時保存中において安定した写真特性を維持できる、カブリ抑制剤を含有した高感度の感光材料を提供することである。

本発明の第2の目的は、現像抑制にもとづく感度の低下や閉鎖の軟化を招く恐れのないカブリ抑制剤を含有した感光材料を提供することである。

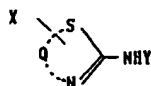
更に第3の目的は、高温現像処理、特に30℃以上で現像した時にカブリの発生が著しく抑制された感光材料を提供することである。

【発明の構成】

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀乳剤層またはその隣接層中に下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含有せしめた感光材料により達成される。

以下余白

一般式(1)



式中、Qは硫黄原子および窒素原子と共にチアゾール環またはベンゾチアゾール環を形成するに必要な非金属原子群を表す。Xは電子吸引基を表し、Yは水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-COR$ または $-SO_2R$ を表し、Rは脂肪族基または芳香族基を表す。

以下、本発明をより具体的に詳述する。

上記一般式(1)において、Qで表される非金属原子群は硫黄原子および窒素原子と共にチアゾール環またはベンゾチアゾール環を形成するが、

以下余白

該チアゾール環または該ベンゾチアゾール環のベンゼン核にはXで表される電子吸引基が置換されていることが必要である。電子吸引基としては、好ましくはハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、カルボキシル基、チオシアナト基を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのはニトロ基である。

Y及びRで表される脂肪族基は置換基を有してもよく、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基等を挙げることができる。アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8(より好ましくは1~6)の直鎖または分岐のアルキル基、例えばノチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは炭素数3~8(より好ましくは3~4)のアルケニル基、例えばアリル基、ブテニル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは3~8員(より好ましくは5~6員)のシクロアルキル基、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ

る。Y及びRで表される芳香族基も置換基を有してもよく、アリール基例えばフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

これらの脂肪族基及び芳香族基が有してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環基等が挙げられる。

上記一般式〔I〕で示される本発明に係る化合物は、例えば米国特許2,573,841号、同2,573,656号、同2,573,657号あるいはバイルシュタイン・ハンドブーフ・デル・オーガニッシェン・ヘミー(Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie), 27巻(2), 232頁に記載の方法、又はそれに準じた方法で合成することができる。

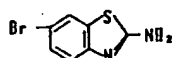
以下に本発明に用いられる一般式〔I〕の具体的化合物例を示すが、本発明はこれらに限定され

るものではない。

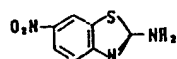
以下余白

例示化合物

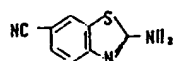
(1)



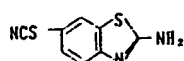
(2)



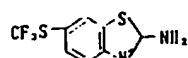
(3)



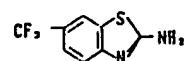
(4)



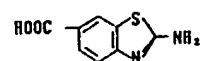
(5)



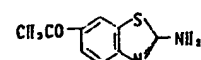
(6)



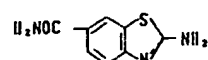
(7)



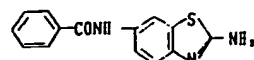
(8)



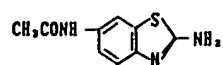
(9)



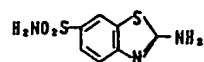
(10)



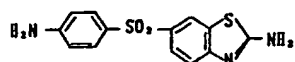
(11)



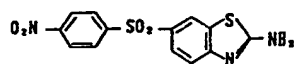
(12)



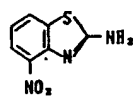
(13)



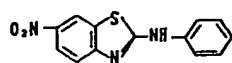
(14)



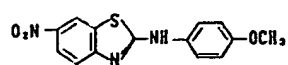
(15)



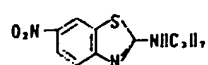
(21)



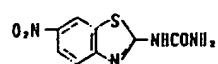
(22)



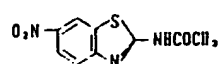
(23)



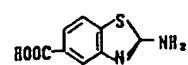
(24)



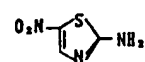
(25)



(16)



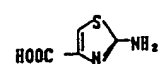
(17)



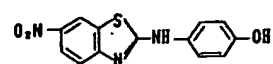
(18)



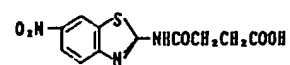
(19)



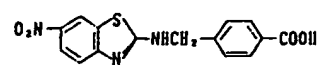
(20)



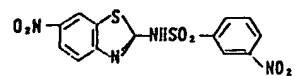
(26)



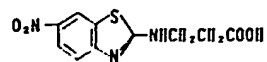
(27)



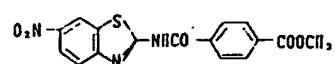
(28)



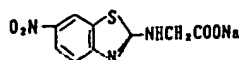
(29)



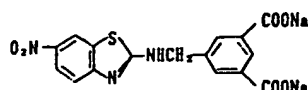
(30)



(31)



(32)



以下空白

5-メルカプトテトラゾール)、上記のメルカプトヘテロ環化合物にスルホン酸基あるいはカルボキシ基を導入したもの、更にはアザインデン類、例えば4-ヒドロキシー1,3,3a,7-テトラザインデンなど当業界でよく知られたカブリ抑制剤あるいは安定剤を併用できる。

本発明の感光材料は、次の様な種々のタイプの感光材料に適用できる。

例えば、汎用黑白用、X線記録用、製版用、カラーポジ用、カラーネガ用、カラーペーパー用、反転カラー用、直接ポジ用、熟現用などの感光材料に用いることができるが、特に多層構成のカラー感光材料への適用が有利である。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長さ

本発明の化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当り1~1000mgの範囲で用いられるのが好ましく、より好ましくは5~800mgである。

また、その添加時期はハロゲン化銀乳剤の場合、化学熟成中、化学熟成終了後、及び/又は乳剤塗布直前に添加されるが、より好ましいのはハロゲン化銀乳剤の化学熟成終了時である。

本発明の効果を妨げない範囲において、本発明外の公知のカブリ防止剤または安定剤を用いることもできる。

用いることのできるカブリ防止剤又は安定剤としては、例えば、アゾール類としてベンゾチアゾール、ニトロインダゾール、ベンゾトリアゾール、ニトロベンゾイミダゾールなど、メルカプト置換のヘテロ環化合物類として、例えば、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトオキサジアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトトリアジン、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-

せてもよいし、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内のpH及び/又はpAgをコントロールしつつ逐次同時に添加することにより生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、その製造時に必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いて、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ、粒子の形状、粒子サイズ分布及び粒子の成長速度をコントロールすることができる。

ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び/又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、

鉛塩、トリウム塩、イリジウム塩(鉛塩を含む)、ロジウム塩(鉛塩を含む)及び鉄塩(鉛塩を含む)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び/又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元剤雰囲気におくことにより、粒子内部及び/又は粒子表面に還元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure 以下RDと略す)17843号II項に記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の感度域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める増感増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

増感色素としては、シアニン色素、ノロシアニン色素、複合シアニン色素、複合ノロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサゾール色素が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、ノロシアニ

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、{100}面と{111}面の比率は任意のものが使用できる。又、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤と称する。ここでいう単分散乳剤とは、粒径の分布の標準偏差を平均粒径で割ったときに、その値が0.20以下のものをいう。ここで粒径は球状のハロゲン化銀の場合はその直径を、球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を示す。)を単独又は数種類混合してもよい。又、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上

ン色素、および複合ノロシアニン色素である。これらの色素類には、塩基性昇降環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核およびこれらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などである。これらの核は炭素原子上で置換されてもよい。

ノロシアニン色素または複合ノロシアニン色素にはケトノチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバ

ルピツール酸核などの5～6員員節環核を適用することができる。

有用な増感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いられる増感色素としては、例えば西独特許929,080号、米国特許2,231,858号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号等に記載されたものを挙げる事ができる。また緑感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許1,939,201号、同2,072,908号、同2,739,149号、同2,945,783号、米国特許505,979号等に記載されている如きシアニン色素、ノロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げる事ができる。さらに、赤感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許2,269,234号、同2,270,378号、同2,442,710号、同2,454,629号、同2,776,280号等に記載されている如きシアニン色素、

-38526号、同51-107127号、同51-115820号、同51-135528号、同51-151527号、同52-23931号、同52-51932号、同52-104916号、同52-104917号、同52-109925号、同52-110618号、同54-80118号、同56-25728号、同57-1438号、58-10753号、同58-91445号、同58-153926号、同59-114533号、同59-116645号、同59-116647号、米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,506,443号、同3,578,447号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,882号に記載されている。

増感色素とともに用いられる、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって強色増感を示す物質としては、例えば芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物(例えば、米国特許3,473,510号に記載のもの)、カドミウム塩、アザインデン化合物、含窒素員節環基で置換されたアミノスチルベン化合物(例えば、米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの)などがある。米国特許3,615,613号、同3,

ノロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げる事ができる。更にまた米国特許2,213,995号、同2,493,748号、同2,519,001号、西独特許929,080号等に記載されている如きシアニン色素、ノロシアニン色素または複合シアニン色素を緑感光性ハロゲン化銀乳剤または赤感光性ハロゲン乳剤に有利に用いることができる。

これらの増感色素は単独に用いても良いが、それらの組み合わせを用いても良い。増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は特公昭43-4932号、同43-4933号、同43-4936号、同44-32753号、同45-25831号、同45-26474号、同46-11627号、同46-18107号、同47-8741号、同47-11114号、同47-25379号、同47-37443号、同48-28293号、同48-38406号、同48-38407号、同48-38408号、同48-41203号、同48-41204号、同49-8207号、同50-40662号、同53-12375号、同54-34535号、同55-1569号、特開昭50-33220号、同50-33828号、同50

615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組み合わせは特に有用である。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つことを目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、及び/又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

カブリ防止剤、安定剤としては、米国特許2,713,541号、同2,743,180号、同2,743,181号に記載されたペンタザインデン類、米国特許2,716,062号、同2,444,607号、同2,444,605号、同2,756,147号、同2,835,581号、同2,852,375号、R D 14851号に記載されたテトラザインデン類、米国特許2,772,164号に記載されたトリアザインデン類、及び特開昭57-211142号に記載されたポリマー化アザインデン類等のアザインデン類;米国特許2,131,038号、同3,342,596号、同3,954,478号に記載されたチアゾリウム塩、米国特許3,148,

067号に記載されたビリリウム塩、及び特公昭50-40665号に記載されたホスホニウム塩等の4級オニウム塩類；米国特許2,403,927号、同3,266,897号、同3,708,303号、特開昭55-135835号、同59-71047号に記載されたノルカプトテトラゾール類、ノルカプトトリアゾール類、ノルカプトジアゾール類、米国特許2,824,001号に記載されたノルカプトジアゾール類、米国特許3,397,987号に記載されたノルカプトベンゾチアゾール類、ノルカプトベンゾイミダゾール類、米国特許2,843,491号に記載されたノルカプトオキサジアゾール類、米国特許3,364,028号に記載されたノルカプトチアジアゾール類等のノルカプト置換ヘテロ環化合物類；米国特許3,236,852号、特公昭43-10256号に記載されたカタコール類、特公昭56-44413号に記載されたレゾルシン類、及び特公昭43-4133号に記載された没食子酸エステル等の本発明外のポリヒドロキシベンゼン類；西独特許1,189,380号に記載されたテトラゾール類、米国特許3,157,509号に記載されたトリアゾール類、米国特許2,704,721

号に記載されたベンゾトリアゾール類、米国特許3,287,135号に記載されたウラゾール類、米国特許3,106,467号に記載されたピラゾール類、米国特許2,271,229号に記載されたインダゾール類、及び特開昭59-90844号に記載されたポリマー化ベンゾトリアゾール類等のアゾール類や米国特許3,161,515号に記載されたピリミジン類、米国特許2,751,297号に記載された3-ピラゾリドン類、及び米国特許3,021,213号に記載されたポリマー化ピロリドン即ちポリビニルピロリドン類等のヘテロ環化合物類；特開昭54-130929号、同59-137945号、同140445号、英国特許第1,356,124号、米国特許第3,575,899号、同3,849,267号等に記載された各種の抑制剤ブレイカー；米国特許3,047,393号に記載されたスルフィン酸、スルホン酸誘導体；米国特許2,556,263号、同2,839,405号、同2,488,709号、同2,728,663号に記載された無機塩類等がある。

これらの中、特に2-ノルカプトベンゾチアゾール又は1-フェニル-5-ノルカプトテトラゾ

ールの併用は本発明の実施に好ましい結果を与える。

ハロゲン化銀乳剤のバインダー(又は保護コロイド)としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

本発明の感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー(又は保護コロイド)分子を架橋させ膜強度を高める硬膜剤を1種又は2種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜できる量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び/又は他の親水性コロイド層には柔軟性を高める目的で可塑剤を添加できる。好ましい可塑剤はRD17643号

のⅧ項のAに記載の化合物である。

感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層には寸度安定性の改良などを目的として、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

感光材料の乳剤層には、発色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤(例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カプラーが用いられる。該色素形成カプラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カプラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カプラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これら色素形成カプラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカプラーを非拡散化する、炭素数8以

上の基を有することが望ましい。又、これら色素形成カプラーは1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある4等量性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけでよい2等量性のどちらでもよい。色素形成カプラーには現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像抑制剤、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が包含される。

これらの中、現像に伴って現像抑制剤を放出し、画像の鮮鋭性や画像の粒状性を改良するカプラーはD I Rカプラーと呼ばれる。D I Rカプラーに代えて、現像主薬の酸化体とカップリング反応し無色の化合物を生成すると同時に現像抑制剤を放出するD I R化合物を用いてもよい。

用いられるD I Rカプラー及びD I R化合物には、カップリング位に直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が2価基を介してカップリング位に結

ル系カプラー、インダゾロン系カプラー等を本発明のカプラーと共に用いることができる。

シアン色素形成カプラーとしては、フェノールまたはナフトール系カプラーが一般的に用いられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カプラー、D I Rカプラー、D I R化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等のうち、疎水性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いて分散することができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に応じて低沸点、及び／又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、セラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロッジットミキサー、超音波装置等の分散手段

合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等により抑制剤が放出されるように結合したもの(タイミングD I Rカプラー、及びタイミングD I R化合物と称する)が含まれる。又、抑制剤も離脱後拡散性のものとそれほど拡散性を有していないものを、用途により単独で又は併用して用いることができる。

芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カプラー(銀合カプラーとも言う)を色素形成カプラーと併用して用いることもできる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、本発明外の5-ピラゾロン系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー、開鎖アシルアセトニトリ

を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド液中に添加すればよい。分散後又は分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

高沸点溶媒としては現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタル酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリノシン酸エステル等の沸点150℃以上の有機溶媒が用いられる。

高沸点溶媒と共に、又はその代りに低沸点又は水溶性有機溶媒を使用できる。低沸点の実質的に水に不溶の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等があり、又水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メトキシグリコールアセテート、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムア

ミド、ジノチルスルホキサイド、ヘキサノチルスホリャクトリアミド、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、フェノキシエタノール等が例として挙げられる。

色素形成カプラー、D I Rカプラー、D I R化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等がカルボン酸、スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

疎水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を用いることができる。

感光材料の乳剤層間(同一感色性層間及び／又は異なる感色性層間)で、現像主薬の酸化体又は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

同3,069,282号、同3,338,135号、同3,432,300号、同3,457,079号、同3,573,050号、同3,574,827号、同3,698,909号、同3,700,455号、同3,764,337号、同3,935,016号、同3,982,944号、同4,013,701号、同4,113,495号、同4,120,723号、同4,155,765号、同4,159,910号、同4,254,216号、同4,288,593号、同4,279,990号、同4,332,886号、同4,360,589号、同4,430,425号、同4,452,884号等が挙げられる。

本発明の感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層は感光材料が摩擦等で帯電する事に起因する放電によるカブリ防止、画像のUV光による劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでもよい。

感光材料の保存中のホルマリンによるマゼンタ色素形成カプラー等の劣化を防止するために、感光材料にホルマリンスカベンジャーを用いることができる。

感光材料の親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤等を含有させる場合に、それらはカチオン性ポリマー等の媒染剤によって媒染されてもよい。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に含有させてもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いることができる。

画像安定剤としては、例えばフェノール誘導体及びそのビス体、ヒドロキシクマラン及びそのスピロ体、ヒドロキシクロマン及びそのスピロ体、ビペリジン誘導体、芳香族アミン化合物、ベンゾジオキサン誘導体、ベンズジオキソール誘導体、シリコン原子含有化合物、チオエーテル化合物等が好ましい。その具体例として英国特許第1,410,846号、特開昭49-134326号、同52-35633号、同52-147434号、同52-150830号、同54-145530号、同55-8321号、同55-21004号、同55-124141号、同59-3432号、同59-5246号、同59-10539号、特公昭48-31625号、同49-20973号、同49-20974号、同50-23813号、同52-27534号、米国特許同2,418,613号、同2,710,801号、同2,735,765号、同2,816,028号、

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に現像促進剤、現像遅延剤等の現像性を變化させる化合物や漂白促進剤を添加できる。現像促進剤として好ましく用いることのできる化合物はRD17643号のXXI項B-D項記載の化合物であり、現像遅延剤は、17643号のXXI項E項記載の化合物である。現像促進、その他の目的で白黒現像主薬、及び／又はそのプレカーサーを用いてもよい。

感光材料の乳剤層は、感度上昇、コントラスト上昇、又は現像促進の目的でポリアルキレンオキシド又はそのエーテル、エステル、アミン等の誘導体、チオエーテル化合物、チオモルホリン類、4級アンモニウム化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体等を含んでもよい。

感光材料には、白地の白さを強調するとともに白地部の着色を目立たせない目的で蛍光増白剤を用いることのできる。蛍光増感剤として好ましく用いることのできる化合物がRD17643号のV項に記載されている。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、ノロシアニン染料、シアニン染料、アゾ染料等を挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢の低減、加算性の改良、感光材料相互のくっつき防止等を目標としてマット剤を添加できる。

感光材料には滑り摩擦を低減させるために滑剤を添加できる。

感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を積層していない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び／又は支持体に対して乳剤層が積層されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられてもよい。好ましく用いられる帯電防止剤は

ション防止性、摩擦特性、及び／又はその他の特性を向上するための1層以上の下塗層を介して塗布されてもよい。

感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させるために増粘剤を用いてもよい。又、例えば硬膜剤の如く、反応性が早いために予め塗布液中に添加すると塗布する前にゲル化を起こすようなものについては、スタチックミキサー等を用いて塗布直前に混合するのが好ましい。

塗布法としては、2種以上の層を同時に塗布することの出来るエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用であるが、目的によってはバケット塗布も用いられる。又、塗布速度は任意に選ぶことができる。

本発明の感光材料は、本発明の感光材料を構成する乳剤層が感度を有しているスペクトル領域の電磁波を用いて露光できる。光源としては、自然光(日光)、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、各種レー

RD17643号XⅢに記載されている化合物である。

感光材料の写真乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止、写真特性(現像促進、硬調化、増感等)改良等を目的として、種々の界面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料に用いられる支持体には、 α -オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体)等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可撓性支持体、ガラス、金属、陶器などが含まれる。

感光材料の親水性コロイド層は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接に又は支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレー

ザー光、発光ダイオード光、電子線、X線、 γ 線、 α 線、などによって励起された蛍光体から放出する光等、公知の光源のいずれをも用いることができる。

露光時間は通常カノラで用いられる1ミリ秒から1秒の露光時間は勿論、1マイクロ秒より短い露光、例えば陰極線管やキセノン閃光灯を用いて100ナノ秒~1マイクロ秒の露光を用いることもできるし、1秒以上より長い露光も可能である。該露光は連続的に行なわれても、間欠的に行なわれてもよい。

本発明の感光材料を現像処理するには、公知の方法が用いられる。処理温度は18℃から50℃の間で用いられ、目的に応じて、黑白写真処理、リス型現像処理あるいは色像を形成すべきカラー写真処理のいずれも適用できる。

黑白写真処理は現像主薬としてジヒドロキシベンゼン類(例えばヒドロキノン)、3-ヒラゾリドン(例えば1-フェニル-3-ヒラゾリドン)、アミノフェノール類(例えばN-メチル-p-アミノフェ

ノール)、アスコルビン酸など単独もしくは組合せて用いることができる。

現像液には、その他公知の保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ抑制剤などを含み、さらに必要に応じて溶解剤、色調剤、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤など含んでもよい。

なお、現像主薬を感光材料中に含有されて、アルカリ浴中で処理する型のいわゆる主薬内蔵型感材にも本発明を適用することができる。

次に色素像を形成させる場合には、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液を用いる。発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類を用いることができる。

カラー現像液はその他にアルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、およびリン酸塩のようなpH緩衝剤、ハロゲン塩、および有機カブリ防止剤、硬水軟化剤、保恒剤、ベンジルアルコール、エチレングリコールの如き有機溶剤、四級アンモニウム塩、アミンの如き現像促進剤などを含んで

いてもよい。

カラー現像後の処理は通常、漂白処理される。漂白液は定着処理と同時に進めてもよく、別々でもよい。漂白剤としては、鉄(II)、コバルト(II)、クロム(IV)、銅(II)などの多価金属の化合物、過硫酸類などが用いられる。

例えばフェロシアン化物、重クロム酸塩、鉄、コバルトの有機錯塩、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、過硫酸塩、過マンガン酸塩、などを用いることができる。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例-1

灰化銀2.0モル%を含み他は臭化銀から成る高感度X線用灰臭化銀乳剤を、金および硫黄増感法により最高感度まで化学熟成したのち、ハロゲン化銀1モル当り4-ヒドロキシ-6-ノチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを1.0g添加し、熟成を停止させた。

次いで、乳剤を13等分割し、下記第1表の如く本発明に係る化合物を組合わせてそれぞれ添加し、十分に吸着せしめたのち、塗布助剤としてサボニンの適量および硬膜剤としてホルマリンの適量を添加して乳剤を調製した。

得られた乳剤を下引濟みのポリエステルベース上に銀量が3g/㎡になるように均一塗布してから乾燥して本発明に係る試料を作成した(No.1~13)。

以上のように作成した写真材料をフレッシュ試料として室温下で3日間放置したもの、及び温度65℃相対湿度7%下に3日間のもの、温度50℃相対湿度80%下に3日間それぞれ放置した強制劣化経時試料を作成した。

この後、タングステン酸カルシウム(CaWO₄)を蛍光体として含有したスクリーンを用いてX線露光を行い、次いで下記処理液[A]にて35℃で30秒の現像をおこない定着したのち、水洗乾燥して感度測定をした。

処理液[A](黑白写真感光材料用現像液)

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5g
ハイドロキノ	30g
5-ニトロインダゾール	0.25g
臭化カリウム	5g
無水亜硫酸ナトリウム	55g
水酸化カリウム	30g
炭酸	10g
グルタルアルデヒド(25%)	5g

水を加えて全量を1ℓとする。

得られた結果を下記第1表に示す。

但し、カブリ値はベース濃度を差し引いた値を示し、感度値はカブリ値+0.5の位置の感度から、比較試料を100として表した相対感度で表し、ガンマは特性曲線上における直線部の傾斜で示してある。

以下空白

第 1 表

試料No.	カブリ防止剤	添加量 (mg/モルAgX)	自然放置・3日			65℃・RH7%・3日			50℃・RH80%・3日		
			カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ
1(比較)	—	—	0.17	100	2.8	0.31	86	2.5	0.28	89	2.6
2(本発明)	例示2	15	0.14	102	2.9	0.16	100	2.9	0.15	100	2.8
3(")	"	30	0.09	98	2.8	0.11	100	2.7	0.10	100	2.7
4(")	例示4	15	0.16	100	2.9	0.17	102	2.8	0.16	101	2.8
5(")	"	30	0.14	102	2.9	0.16	100	2.9	0.15	100	2.8
6(")	例示10	20	0.15	100	2.7	0.17	102	2.8	0.16	102	2.7
7(")	"	40	0.13	100	2.7	1.14	101	2.8	0.14	100	2.7
8(")	例示14	20	0.13	103	2.8	0.16	100	2.8	0.14	101	2.7
9(")	"	40	0.12	97	2.6	0.14	100	2.6	0.13	103	2.6
10(")	例示18	20	0.16	100	2.9	0.18	103	2.8	0.16	102	2.8
11(")	"	40	0.14	100	2.6	0.16	100	2.6	0.15	100	2.6
12(")	例示25	15	0.15	101	2.8	0.17	102	2.8	0.15	102	2.7
13(")	"	30	0.13	98	2.7	0.16	100	2.7	0.13	98	2.6

上記第1表からも明らかな如く、本発明に係る試料はいずれも苛酷な保存条件下にも拘らず、カブリの発生とガンマの劣化が抑えられ、フィルム保存下での安定性が改良されていることが判る。

実施例-2

沃化銀7モル%を含む平均粒径1.2 μ の沃臭化銀乳剤を金および硫黄増感剤で最高感度まで化学熟成した。

次いで、緑感性増感色素として、5,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジシアースルホプロピルオキサカルボシアニンナトリウム塩の適量を加え、緑感性ハロゲン化銀乳剤を作成した。

次いで、ハロゲン化銀1モル当り、マゼンタカブラーとして、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-[3-(2,4-ジシアミルフェノキシアセトアミド)ベンゾアミド]-5-ピラズロンを80g、カラーマゼンタカブラーとして、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルサクシンイミドアニリノ)-5-ピラズロン

を2.5gそれぞれ秤量してからトリクレジルホスフェート120g、酢酸エチル240mlを混合して加温溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム5gと7.5%ゼラチン水溶液550mlの溶液中に乳化分散したカブラー溶液を前記の乳剤に添加した。

この乳剤を14分割して下記第2表に示したように比較化合物及び本発明に係る化合物を組合わせてそれぞれ添加し、充分に吸着せしめたのちに、ゼラチン硬膜剤として2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロトリアジンナトリウムの適量を一律に添加してハロゲン化銀乳剤とした。

これらの乳剤を銀が3.0g/m²になるように下引済みのトリアセテートフィルム上に均一塗布乾燥して試料とした(No.14~27)。

得られたフィルム試料を強制劣化試験として温度65℃相対湿度7%下に3日間放置してから、通常の方法でウェッジ露光し、下記のカラー用処理工程に従いカラー現像した。

得られたピースから求めたカラーセンシティブ

リー結果を次の第2表に示す。

なお表中のカブリはベース濃度を差し引いた値で、感度はブランク試料の自然放置3日のもの(試料No.14)を100として表した場合の相対感度である。

処理工程(処理温度38℃)	処理時間
発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くである。

〔発色現像液〕

4-アミノ-3-ノチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g

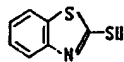
水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。

〔安定化液〕

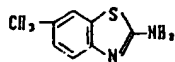
ホルマリン(37%水溶液)	1.5ml
コニゲックス(小西六写真工業株式会社製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

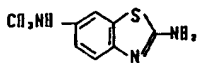
比較化合物(a)



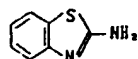
比較化合物(b)



比較化合物(c)



比較化合物(d)



第2表の結果から、本発明において使用する一

無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1ℓとし、水酸化ナトリウムを用いてpH10.6に調整する。	

〔漂白剤〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
水酢酸	10.0g
水を加えて1ℓとし、アンモニウム水を用いてpH8.0に調整する。	

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.8g
ノタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

般式〔1〕の化合物が、従来知られている比較化合物と比べて、高温下での強制劣化試験に対しカブリの抑制にまさり、感度低下のないカブリ抑制性が得られることが判った。

以下余白

試料No	カブリ防止剤	添加量 ($\mu\text{g}/\text{mol AgX}$)	自然放置・3日		65°C・RH7%・3日	
			カブリ	感度	カブリ	感度
14(比較)	-	-	0.17	100	0.24	92
15(")	比較(a)	15	0.16	98	0.22	96
16(")	"	30	0.16	85	0.20	83
17(")	比較(b)	15	0.17	100	0.24	100
18(")	"	30	0.17	97	0.23	95
19(")	比較(c)	15	0.17	100	0.24	100
20(")	"	30	0.16	98	0.24	97
21(")	比較(d)	15	0.17	100	0.24	98
22(")	"	30	0.17	102	0.23	96
23(本発明)	例示1	20	0.16	103	0.19	100
24(")	" 2	20	0.15	100	0.15	103
25(")	" 12	30	0.16	100	0.18	100
26(")	" 20	30	0.17	101	0.17	100
27(")	" 24	30	0.16	98	0.17	100

トリクレジルホスフェート塗布量

 $0.3\text{mg}/\text{m}^2$

第4層：赤感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀：4モル%

平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 銀塗布量 $\cdots 1.4\text{g}/\text{m}^2$ 増感色素Ⅰ \cdots 銀1モルに対して 3×10^{-5} モル増感色素Ⅱ \cdots 銀1モルに対して 1.2×10^{-5} モルカプラーF \cdots 銀1モルに対して

0.0125モル

カプラーC \cdots 銀1モルに対して

0.0016モル

トリクレジルホスフェート塗布量

 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$

第5層：中間層

第2層と同じ

第6層：緑感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀：4モル%

実施例-3

セルローストリアセテートフィルム支持体上に
下記に示す組成の各層を順に設けて多層カラー感光
材料試料(比較)を作製した。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第2層：中間層

ゼラチン層

第3層：赤感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀：5モル%

(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)銀塗布量 $\cdots 1.79\text{g}/\text{m}^2$ 増感色素Ⅰ \cdots 銀1モルに対して 6×10^{-5} モル増感色素Ⅱ \cdots 銀1モルに対して 2×10^{-5} モルカプラーA \cdots 銀1モルに対して0.06モルカプラーC \cdots 銀1モルに対して0.003モルカプラーD \cdots 銀1モルに対して0.003モル

以下余白

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 銀塗布量 $\cdots 1.0\text{g}/\text{m}^2$ 増感色素Ⅲ \cdots 銀1モルに対して 3×10^{-5} モル増感色素Ⅳ \cdots 銀1モルに対して 1×10^{-5} モルカプラーB \cdots 銀1モルに対して

0.08モル

カプラーM \cdots 銀1モルに対して

0.008モル

カプラーD \cdots 銀1モルに対して

0.0015モル

トリクレジルホスフェート塗布量

 $1.4\text{mg}/\text{m}^2$

第7層：緑感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀：5モル%

平均粒径 $0.75\mu\text{m}$ 銀塗布量 $\cdots 1.6\text{g}/\text{m}^2$ 増感色素Ⅲ \cdots 銀1モルに対して 2.5×10^{-5} モル

増感色素Ⅳ …… 銀 1 モルに対して

$$0.8 \times 10^{-3} \text{ モル}$$

カプラー B …… 銀 1 モルに対して

$$0.02 \text{ モル}$$

カプラー M …… 銀 1 モルに対して

$$0.003 \text{ モル}$$

トリクレジルホスフェート塗布量

$$0.8 \text{ g/m}^2$$

第 8 層:イエローフィルター層

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀を含むゼラチン層。

第 9 層:青感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀:6 モル%

$$\text{平均粒径 } 0.7 \mu\text{m}$$

$$\text{銀塗布量} \cdots \cdots 0.5 \text{ g/m}^2$$

カプラー Y …… 銀 1 モルに対して

$$0.125 \text{ モル}$$

トリクレジルホスフェート塗布量

$$0.3 \text{ g/m}^2$$

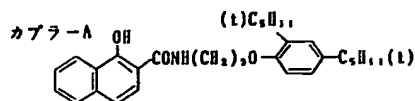
第 10 層:青感性高感度乳剤層

増感色素 I:アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-3,3'-ジ-(γ-スルホプロピル)-9-エチル-チアカルボシアニンヒドロキシド・ピリジウム塩

増感色素 II:アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(γ-スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキシド・トリエチルアミン塩

増感色素 III:アンヒドロ-9-エチル-5,5'-ジクロロ-3,3'-ジ-(γ-スルホプロピル)オキサカルボシアニンヒドロキシド・ナトリウム塩

増感色素 IV:アンヒドロ-5,8,5',8'-テトラクロロ-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ(β-[β-(γ-スルホプロボキシ)エトキシ]エチルイミダゾロカルボシアニンヒドロキシド・ナトリウム塩



沃臭化銀乳剤

沃化銀:6 モル%

$$\text{平均粒径 } 0.8 \mu\text{m}$$

$$\text{銀塗布量} \cdots \cdots 0.6 \text{ g/m}^2$$

カプラー Y …… 銀 1 モルに対して

$$0.04 \text{ モル}$$

トリクレジルホスフェート塗布量

$$0.1 \text{ g/m}^2$$

第 11 層:保護層

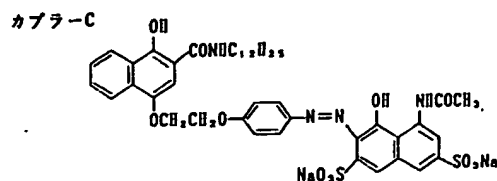
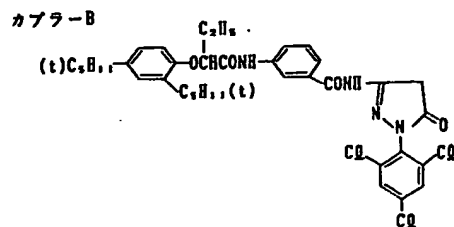
ポリノチルノタクリレート粒子(直径 $1.5 \mu\text{m}$)

を含むゼラチン層を塗布。

各層のカプラーはトリクレジルホスフェートと酢酸エチルの溶液にカプラーを添加し、乳化剤としてp-オードシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えて加熱溶解後、加熱した10%ゼラチン溶液と混合し、コロイドミルで乳化したものを使用した。

各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤や界面活性剤を添加した。

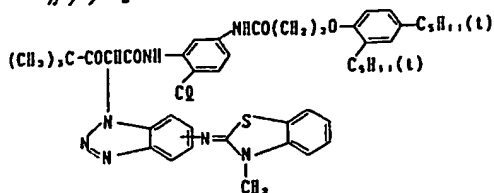
以上の如くして作製した試料を試料 28 とした。試料を作るのに用いた化合物。



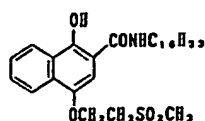
以下余白

以下余白

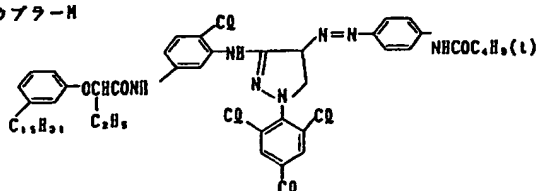
カブラーD



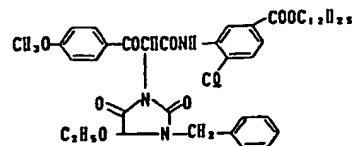
カブラーF



カブラーH



カブラーY



更に別の試料として、前記のハロゲン化銀乳剤である第3層及び第4層の赤感性層と第6層、第7層の緑感性層及び第9層、第10層の青感性層には、いずれも増感色素を添加して後に下記第3表に示す如く比較化合物及び本発明の化合物を添加してから調整して重層塗布して10種の試料を作成した(N o. 29~38)。

得られた多層カラー感光材料試料を実施例-2と同様に耐熱強制劣化試験として温度85℃相対湿度7%下で3日間放置してから、通常のウェッジ露光をした後、実施例-2と同様のカラー処理を行った。

以下余白

第 3 表

試料N o.	カブリ防止剤		赤感性層				緑感性層				青感性層			
	化合物	添加量 (mg/モルAgX)	自然放置		65℃・RH7%		自然放置		65℃・RH7%		自然放置		65℃・RH7%	
			カブリ	感度	カブリ	感度	カブリ	感度	カブリ	感度	カブリ	感度	カブリ	感度
28(比較)	—	—	0.14	100	0.23	98	0.17	100	0.24	97	0.17	100	0.24	98
29(")	比較(b)	30	0.12	125	0.22	110	0.16	115	0.22	100	0.15	110	0.23	113
30(本発明)	例示2	20	0.11	127	0.12	128	0.15	125	0.15	127	0.14	128	0.15	128
31(")	" 3	20	0.13	130	0.14	131	0.17	127	0.18	128	0.15	130	0.17	130
32(")	" 5	20	0.14	128	0.15	128	0.18	130	0.18	129	0.16	128	0.17	129
33(")	" 21	30	0.13	128	0.14	130	0.18	129	0.17	127	0.15	129	0.16	128
34(")	" 23	30	0.14	130	0.14	132	0.17	126	0.18	129	0.16	128	0.17	127
35(")	" 25	20	0.13	127	0.14	129	0.16	128	0.17	128	0.17	127	0.18	127
36(")	" 27	20	0.12	130	0.14	130	0.17	130	0.18	132	0.16	131	0.17	130
37(")	" 2	10	0.13	128	0.14	127	0.16	129	0.16	130	0.16	129	0.17	129
	" 11	20												
38(")	" 2	10	0.13	127	0.15	129	0.17	130	0.18	127	0.16	130	0.17	130
	" 23	20												

第3表の各層に及ぼす保存試験の結果からも、
本発明に係る化合物の添加により、多層カラー感
光材料においても写真特性の劣化がなく減感性の
少ないカブリ抑制効果が得られることが判る。

出願人 小西六写真工業株式会社

手 続 補 正 書

昭和61年12月25日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第240290号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手恵生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特 許 部

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

発明の詳細な説明の欄を次の如く補正する。

(1)

頁	行	補 正 前	補 正 後
17	14	本発明のハロゲン 化銀乳剤	本発明に用いるハロゲン 化銀乳剤
21	18	ステリル色素	ステリル色素
27	17	本発明外の	削除
32	18~19	本発明外の	削除
33	1~2	本発明のカブラー と共に	削除
38	4	ハロゲン化銀を 用いた	削除
43	4	pH緩衝剤	pH緩衝剤
44	9	主薬内蔵型	主薬内蔵型
45	17	pH緩衝剤	pH緩衝剤
45	2	組合わせて	削除
48	6	1.2μ	1.2μ
49	8~9	組合わせて	削除
51	8	漂白剤	漂白剤

(2) 第63頁第18行以降に次の文章を追加する。

「得られたピースから求めたカラーセンシトメ
トリの結果を第3表に示す。」

手 続 補 正 書 (方式)

昭和62年3月4日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第240290号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手恵生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特 許 部

4. 補正命令の日付

昭和62年2月24日(発注日)

5. 補正の対象

昭和61年12月25日付手続補正書の「補正の内容」
の欄

6. 補正の内容

1) 昭和61年12月25日付手続補正書の「補正の内
容」の欄(1)の記載 第14行目

「ハロゲン化銀を用いた」とあるのを、

「ハロゲン化銀乳剤を用いた」と訂正します。